

ACTA PETROLOGICA SINICA

ISSN 2095-8927
CN 11-1922/P
CODEN YANXEU

岩石 学报

Online

主办 中国矿物岩石地球化学学会



高温高压下黄铁矿热力学性质的第一性原理计算*

First-principles study of thermodynamic properties of FeS₂ under high pressure and temperature

刘善琪 李永兵* 石耀霖

LIU ShanQi, LI YongBing and SHI YaoLin

中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049

Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

2014-01-22 收稿; 2014-03-25 改回; 2017-10-12 接受; 2017-12-22 在线出版

引用格式:

刘善琪,李永兵,石耀霖. 2017. 高温高压下黄铁矿热力学性质的第一性原理计算.岩石学报. doi: 10.18654/2095-8927/201401220017

Liu SQ, Li YB, Shi YL. 2017. First-principles study of thermodynamic properties of FeS₂ under high pressure and temperature. *Acta Petrologica Sinica*, doi: 10.18654/2095-8927/201401220017

Abstract: In order to know the pressure-thermodynamic properties and temperature- thermodynamic properties of pyrite FeS₂, which is very important to understand the diagenesis, mineralization and reservoir forming about pyrite, a quasi-harmonic approximation and first-principles study of thermodynamic properties of FeS₂ under high pressure and temperature is performed by plane-wave pseudopotential density function theory method. The lattice constants, zero-pressure bulk modulus and its pressure of derivatives of pyrite are in good agreement with previous experimental and theoretical values, and the isobaric heat capacity and entropy are consistent with the available experimental data exactly. We calculate the thermodynamics properties, including isothermal bulk modulus, coefficient of thermal expansion, heat capacity and entropy of pyrite under high pressure and temperature for the first time.

Key words: Pyrite; Thermodynamic properties; Quasi-harmonic approximation; First-principles

摘要: 黄铁矿是自然界中分布最广泛的硫化物矿物, 同时也是重要的造矿矿物, 研究黄铁矿在不同温压下的热力学性质可以为深入开展与黄铁矿有关的成岩、成矿、成藏等问题提供有用的矿物学依据。本文利用第一性原理平面波赝势密度泛函理论, 采用广义梯度近似从头算法, 利用准谐近似计算了黄铁矿在高温高压下的热力学性质。黄铁矿的晶格常数、零压下的体积模量及其对压力的导数与实验及前人的理论计算吻合得很好; 零压下的等压热容和熵随温度的变化与实验有很好的 consistency。本文首次计算了黄铁矿高温高压下的等温体积模量、热膨胀系数、热容和熵等热力学性质。

关键词: 黄铁矿; 热力学性质; 准谐近似; 第一性原理

中图分类号: P578.292; P579

* 基金项目: 国家自然科学基金(00000000, 00000000); XXXX 国家重点实验室开放课题(KFKT0000000)

第一作者简介: 刘善琪, 男, 硕士? XXX 专业, E-mail: ****@pku.edu.cn

通讯作者: 李永兵, 男, 博士, 研究员, XXX 专业, 主要从事矿物热力学研究, E-mail:

1 引言

黄铁矿是自然界中产出最广泛和最稳定的金属硫化物矿物,它产于多种金属矿床中,在沉积岩、变质岩和火成岩中也很常见,还可以和一定的构造变动发生联系(Wang et al. 1989; Vaughan et al. 1991)。Fe-S 体系在地核及其他类地行星(如金星和火星)核心的形成、演化和组成中可能扮演着重要的角色(Blanchard et al. 2005),因此研究其在高温高压下的特征,对了解地球内部性质具有重要的意义。热力学性质是矿物最重要的物理性质之一,高温高压下矿物的热力学性质是建立地球物理模型的基础(Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2005, 2010, 2011);利用其对温度、压力和体积的导数,可以得到矿物在温压变化条件下的行为、状态方程和响应函数。黄铁矿作为载金矿物,是各种类型金矿床中分布最广的金属矿物,隐藏着丰富的地质信息;不同温压条件下形成的黄铁矿,其热力学性质存在着差异,研究黄铁矿在不同温压下的热力学性质可以为深入开展与黄铁矿有关的成岩、成矿、成藏等问题提供有用的矿物学依据。

尽管黄铁矿是自然界中最为常见的金属矿物,但是人们对其热力学性质的认识极其有限,目前关于黄铁矿热力学性质研究的文献很少,只有少数学者用实验方法对黄铁矿的热力学性质进行了研究。Grønvold 和 Westrum (1962)测定了黄铁矿在 5-350K 之间的热容,并得到了此温度区间的熵和吉布斯自由能;Grønvold 和 Westrum (1976)测定了黄铁矿在 300-780K 之间的热容,并给出了相应的焓、熵和吉布斯自由能;Ogawa (1976) 测量得到了黄铁矿在 10-350K 之间的热容;Willeke 等 (1992) 给出了黄铁矿 90-550K 在 [1 0 0] 方向的热膨胀系数。这些实验只是给出了黄铁矿在低温下的热力学性质,对其在高温及高压下的热力学性质还有待研究。

本文利用第一性原理平面波赝势密度泛函理论,采用广义梯度近似从头算方法,利用准谐近似计算黄铁矿在高温高压下的热力学性质。

2 计算方法

本文基于密度泛函理论的头算平面波赝势方法,计算程序选用 PWscf (Baroni et al., 2001);交换-相关能采用广义梯度近似下的 Perdew Burke Ernzerhof 方法 (Perdew et al., 1992) 来处理,用 Vanderbilt 超软赝势 (Vanderbilt, 1990) 来描述内层电子, Kohn-Sham 轨道用平面波基组展开。布里渊区的 K 点取样是采用 Monkhorst-Pack 方法 (Monkhorst and Pack, 1976)。经过收敛性测试,黄铁矿的平面波截断能选为 45Ry,采用 $4 \times 4 \times 4$ 的 K 点网格;能量收敛标准小于 10meV/atom,原子受力收敛小于 0.0001Ry/Bohr。

声子谱和声子态密度(DOS)的计算采用密度泛函微扰理论,选择的 q 点网格为 $4 \times 4 \times 4$,在此网格密度上准确计算声子频率分布,然后外推到更密集的 $12 \times 12 \times 12$,对态密度分布进行积分得到晶格振动能。准谐近似计算采用 8 个不同的晶胞体积。

准谐近似(quasi-harmonic approximation)理论能够很好的描述限温度下固相的热力学性质 (Tsuchiya et al., 2005; Usui et al., 2010; Wentzcovitch et al., 2010),本文通过准谐近似和声子态密度来研究黄铁矿的热力学性质。

声子简谐振动的自由能可表示如下:

$$E = \sum_{q,\nu} h\omega(q,\nu) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\omega(q,\nu)/k_B T) - 1} \right] \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常量, k_B 为玻尔磁曼常数, q 和 ν 分别代表布里渊区内的 q 点和该点的声子振动模, $\omega(q,\nu)$ 代表声子振动频率。

等容热容为:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{q,\nu} k_B \left(\frac{h\omega(q,\nu)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\omega(q,\nu)/k_B T)}{[\exp(h\omega(q,\nu)/k_B T) - 1]^2} \quad (2)$$

Helmholtz 自由能为:

$$F = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{q,\nu} h\omega(q,\nu) + k_B T \sum_{q,\nu} \ln[1 - \exp(-h\omega(q,\nu)/k_B T)] \quad (3)$$

其中, U_0 为零温基态总能量。

熵为:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \sum_{q,\nu} \ln[1 - \exp(-h\omega(q,\nu)/k_B T)] - \frac{1}{T} \sum_{q,\nu} \frac{h\omega(q,\nu)}{\exp(h\omega(q,\nu)/k_B T) - 1} \quad (4)$$

等温体积模量 B_T 和热膨胀系数 α 可以通过状态方程求出:

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

等压热容 C_P 和绝热体积模量 B_S 为:

$$C_P = C_V + \alpha^2 V T B_T \quad (7)$$

$$K_S = \frac{C_P}{C_V} B_T \quad (8)$$

3 结果与讨论

黄铁矿具有立方晶体结构, 空间对称结构为 $Pa\bar{3}$, 属于等轴晶系, 是 NaCl 型结构的衍生结构, 每个晶胞中含有 12 个原子; S 原子组成哑铃状的对硫 S_2 , S_2 中心位于 NaCl 结构中 Cl 的位置, Fe 位于 Na 的位置, 对硫 S_2 的轴向与相当晶胞 1/8 的小立方体的对角线方向相同, 但彼此并不相交。

表 1 是我们计算的黄铁矿的晶格常数与实验及前人计算结果的对比, 可以看出我们的计算结果与实验最为接近, 比实验结果小 0.26%, 这表明我们的计算结果与实验结果吻合很好, 而且我们计算的晶格常数与其它理论计算的晶格常数也有很好的一致性。实验测定的晶格常数是室温下的, 因此把计算得到的室温下的晶格常数与实验相比更有说服力。我们通过计算得到黄铁矿在 300K 的晶格常数为 5.439 Å, 比实验大 0.39%, 这说明我们计算参数的设置、模型的建立等是可靠的。

表 1 黄铁矿的晶格常数

Table 1 Lattice constants of pyrite

a(Å)	V(Å ³)	
5.418	159.043	Experiment (Brostigen and Kjekshus, 1969)
5.380	155.721	Calculation (Blanchard et al., 2005)
5.370	154.854	Calculation (Reich and Becker, 2006)
5.404	157.814	This study

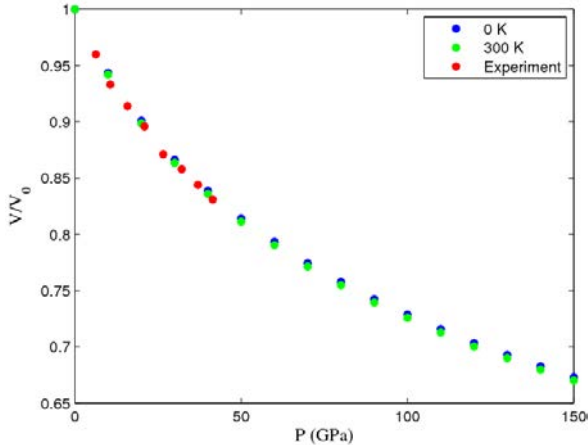


图 1 黄铁矿的体积随压力的变化关系

Fig. 1 Unit cell volumes of pyrite at various pressures

图 1 是黄铁矿的体积随压力的变化及其与实验 (Merkel et al., 2002) 的对比, 其中 0K 和 300K 下的体积是利用第一性原理在不同的压力下优化的晶胞体积, 通过拟合状态方程和准谐近似计算得到。可以看出, 在室温下黄铁矿的体积随压力的变化与实验吻合得很好。通过拟合三阶 Birch-Murnaghan 方程 (Murnaghan, 1944), 我们可以得到黄铁矿在零温下的体积模量 B_0 及其对压力的导数 B_0' 。表 2 是我们计算的 B_0 和 B_0' 与实验及前人理论计算的对比。可以看出我们计算的体积模量与实验吻合得很好, 与前人的理论计算也有很好的一致性; B_0' 与实验、前人的理论计算吻合得也很好。

表 2 黄铁矿的状态方程参数

Table 2 Equation of State Parameters for pyrite

V(Å ³)	B_0	B_0'	
159.04	215	5.5	Experiment (Chattopadhyay and Von Schnering, 1985)
159.04	133.5	5.73	Experiment (Merkel et al., 2002)
159.01	137.5	6.0	Experiment (Whitaker et al., 2010)
158.87	176.21	4.65	Calculation (Vaughan and Lennie, 1991)
159.035	150	4.56	Calculation (Le Page and Rodgers, 2005)
168.197	164	3.5	Calculation (Muscat et al., 2002)
159.741	154.89	4.69	Calculation (Barnard and Russo, 2007)
157.902	156.9	5.47	Calculation (Sun and Ceder, 2011)

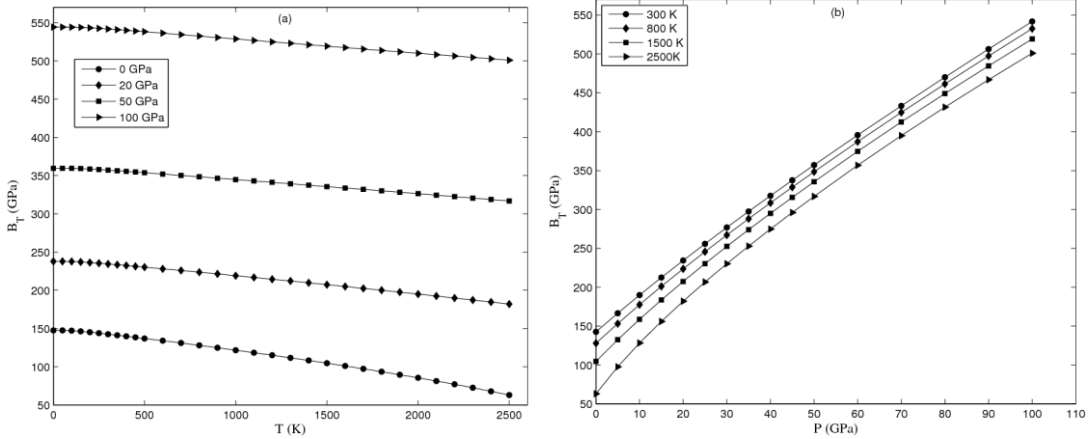


图 2a 黄铁矿的等温体积模量随温度的变化关系；图 2b 黄铁矿的等温体积模量随压力的变化关系

Fig.2a Isothermal bulk modulus of pyrite as a function of temperature;

Fig.2b Isothermal bulk modulus of pyrite as a function of pressure

图 2 表示黄铁矿的等温体积模量与温度和压强的关系。如图 2a 所示，在零压下随着温度的升高，等温体积模量逐渐减小，而且减小的速度随温度的升高逐渐加快；当压强上升到 20、50 和 100GPa 时，黄铁矿的等温体积模量随温度的增加线性减小；这反应了温度升高，晶体中的粒子热运动加快，使固体更容易压缩。由图 2b 可知，在不同的温度下，等温体积模量与压强成线性关系。从图 2 中我们还可以看出压强对体弹模量的影响要比温度显著的多，这表明黄铁矿是刚体，而且刚度随压强的增加而增大。

图 3 表示黄铁矿的热膨胀系数 α 与温度和压强的关系。如图 3a 所示，在零压下，温度低于 300K 时， α 随温度的升高迅速增大；在 400-1500K 之间随温度升高呈线性增加；温度高于 1500K 时，呈指数增加。当压强逐渐增加时，热膨胀系数随温度升高的相对增加量逐渐减小，温度越高这种现象越明显；压强越大，热膨胀系数随温度的增加越缓慢。在低温下压强对热膨胀系数的影响很小，随着温度的升高，压强对热膨胀系数的影响越来越明显。从图 3b 可以看出，在给定的温度下，低压时热膨胀系数随压强减小得非常迅速，温度越高，减小的速度越快，高压时热膨胀系数随压强的变化非常缓慢。综合图 3a、b 可看出温度对热膨胀系数的影响远小于压强对热膨胀系数的影响。

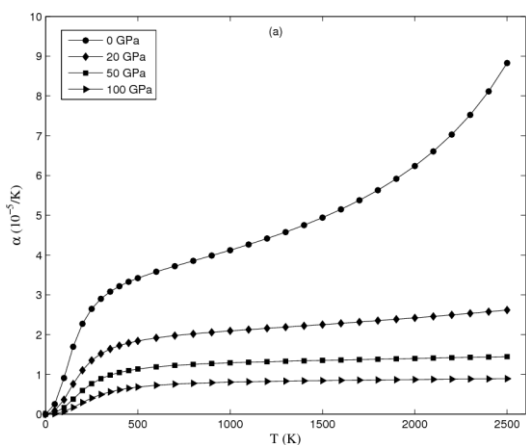


图 3a 黄铁矿的热膨胀系数随温度的变化关系；

Fig.3a Coefficient of thermal expansion of pyrite as a function of temperature;

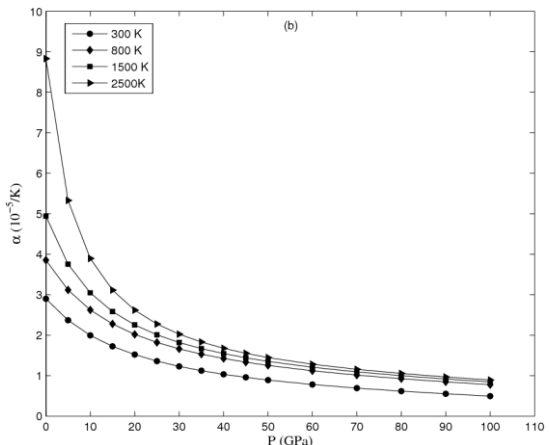


图 3b 黄铁矿的热膨胀系数随压力的变化关系；

Fig.3b Coefficient of thermal expansion of pyrite as a function of pressure

图 4 是等压热容随温度的变化情况。在零压下，低温时 C_p 随温度的升高迅速增大；在 400-1500K 之间随温度升高增加趋势逐渐放缓；温度高于 1500K 时，增加趋势逐步加快；在 20、50 和 100GPa 下，低温时 C_p 随温度的变化趋势和零压下的情况相似，温度高于 500K 时，变化趋于平缓。在零压下，我们把计算的等压热容随温度的变化情况与实验作了对比，可以看出本文的计算结果与实验吻合的很好；同时我们用准谐德拜模型（Blanco et al., 2004）计算了黄铁矿的等压热容，可以看出用准谐德拜模型计算的结果与实验吻合的不是很好，这说明对于计算黄铁矿的热力学性质，本文的方法比准谐德拜模型更好。

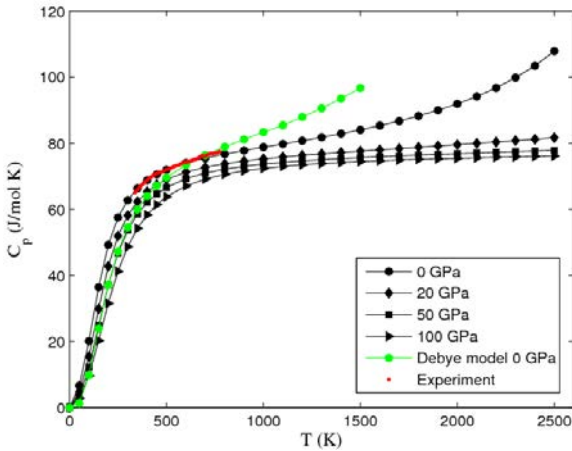


图 4 不同压力下黄铁矿的等压热容随温度的变化关系

Fig.4 Isobaric heat capacity of pyrite as a function of temperature under different pressure

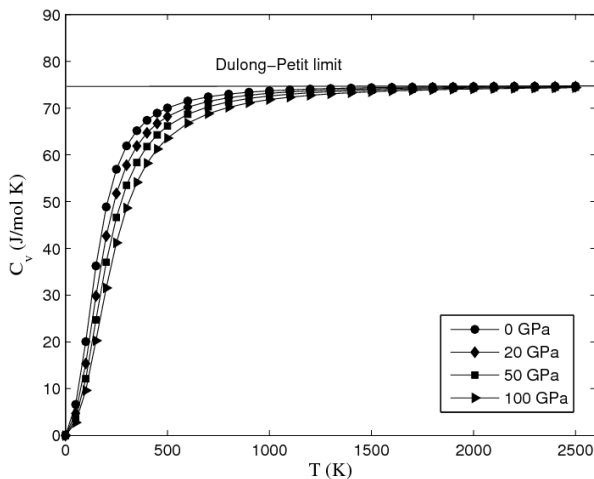


图 5 不同压力下黄铁矿的等容热容随温度的变化关系

Fig.5 Isochoric heat capacity of pyrite as a function of temperature under different pressure

图 5 描述了不同压力下黄铁矿的等容热容随温度的变化关系。在一定的压强下，等容热

容随温度的升高而增加, 在一定的温度下, 等容热容随压强的增加而下降, 这恰好说明了增大压强就等于降低温度; 温度 T 低于 500 K 时, 等容热容增加较快, 随着温度的升高热容增加越来越慢, 在高温高压下热容几乎趋于 Dulong-Petit 极限。

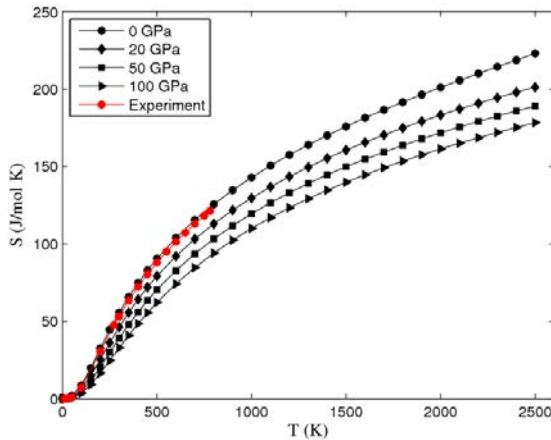


图 6 不同压力下黄铁矿的熵随温度的变化关系

Fig.6 Entropy of pyrite as a function of temperature under different pressure

图 6 是不同压力下黄铁矿的熵随温度的变化情况。可以看出, 零压下温度低于 500K 时, 熵随温度的升高而迅速增加, 高于 500K 时, 增加趋势逐渐变缓。在 20、50 和 100GPa 下, 黄铁矿的熵随温度的变化趋势和零压下的情况基本相同, 在同一温度下熵随着压强的增加而减小, 这是由于随着压强的增加, 黄铁矿的体积减小使体积熵也减小。在零压下, 我们把计算的熵随温度的变化情况与实验作了对比, 可以看出本文的计算结果与实验吻合的很好。

4 结论

本文基于第一性原理, 利用准谐近似首次预测了黄铁矿的等温体积模量、热膨胀系数、热容和熵等热力学参数与温度、压强的关系。研究发现: 1) 等温体积模量与压强成线性关系, 随着压强的增加而增加, 随温度的增加而减小。2) 热膨胀系数在高压下随温度的变化趋势与零压时不同; 在高压下, 低温时热膨胀系数迅速增加, 高温时变化趋于平缓; 在零压下, 热膨胀系数随温度的变化趋势为先迅速增加, 而后增加缓慢, 最后呈指数增加; 随着压强的增加, 热膨胀系数快速减小。3) 等压热容与实验数据吻合的很好; 等容热容在高温高压下热容几乎趋于 Dulong-Petit 极限; 4) 熵随温度的变化与实验数据吻合得很好。

Reference

- Barnard A S, Russo S P. 2007. Shape and thermodynamic stability of pyrite FeS_2 nanocrystals and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(31): 11742-11746.
- Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, et al. 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2): 515-561.
- Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, et al. 2005. Electronic structure study of the high-pressure vibrational spectrum of FeS_2 pyrite. *The*

- Journal of Physical Chemistry B, 109(46): 22067-22073.
- Blanco M A, Francisco E, Luana V. 2004. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1): 57-72.
- Brostigen G, Kjekshus A. 1969. Redetermined crystal structure of FeS_2 pyrite. *Acta Chem Scand*, 23(6): 2186-2188.
- Chattopadhyay T, Von Schnering H G. 1985. High pressure X-ray diffraction study on p- FeS_2 , m- FeS_2 and MnS_2 to 340 kbar: A possible high spin-low spin transition in MnS_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(1): 113-116.
- Grønvold F, Westrum E F. 1962. Heat capacities and thermodynamic functions of iron disulfide (pyrite), iron diselenide, and nickel diselenide from 5 to 350 K. The estimation of standard entropies of transition metal chalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 1(1): 36-48.
- Grønvold F, Westrum E F. 1976. Heat capacities of iron disulfides Thermodynamics of marcasite from 5 to 700 K, pyrite from 300 to 780 K, and the transformation of marcasite to pyrite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 8(11): 1039-1048.
- Le Page Y, Rodgers J R. 2005. Ab initio elasticity of FeS_2 pyrite from 0 to 135 GPa[J]. *Physics and chemistry of minerals*, 32(8-9): 564-567.
- Merkel S, Jephcoat A P, Shu J, et al. 2002. Equation of state, elasticity, and shear strength of pyrite under high pressure. *Physics and chemistry of minerals*, 29(1): 1-9.
- Monkhorst H J, Pack J D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12): 5188-5192.
- Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressure. 1944. *Proc Natl Acad Sci USA*, 30: 244-247.
- Muscat J, Hung A, Russo S, et al. 2002. First-principles studies of the structural and electronic properties of pyrite FeS_2 . *Physical Review B*, 65(5): 054107.
- Ogawa S. 1976. Specific heat study of magnetic ordering and band structure of 3d transition metal disulfides having pyrite structure. *J. Phys. Soc. Japan*, 41: 462-469.
- Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11): 6671.
- Reich M, Becker U. 2006. First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite. *Chemical geology*, 225(3): 278-290.
- Stixrude L, Lithgow - Bertelloni C. 2005. Thermodynamics of mantle minerals—I. Physical properties. *Geophysical Journal International*, 162(2): 610-632.
- Stixrude L, Lithgow-Bertelloni C. 2010. Thermodynamics of the Earth's mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1): 465-484.
- Stixrude L, Lithgow - Bertelloni C. 2011. Thermodynamics of mantle minerals—II. Phase equilibria. *Geophysical Journal International*, 184(3): 1180-1213.
- Sun R, Ceder G. 2011. Feasibility of band gap engineering of pyrite FeS_2 . *Physical Review B*, 84(24): 245211.
- Tsuchiya J, Tsuchiya T, Wentzcovitch R M. 2005. Vibrational and thermodynamic properties of MgSiO_3 postperovskite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110(B2).
- Usui Y, Tsuchiya J, Tsuchiya T. 2010. Elastic, vibrational, and thermodynamic properties of MgGeO_3 postperovskite investigated by first principles simulation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3).
- Vanderbilt D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41: 7892-7895.
- Vaughan D J, Lennie A R. 1991. The iron sulphide minerals: their chemistry and role in nature. *Science progress*, 75: 371-388.
- Wang K. 1989. Genetic mineralogy of the earth and Universe. Anhui: Publishing House of Education. (in Chinese)
- Wentzcovitch R M, Yonggang G Y, Wu Z. 2010. Thermodynamic properties and phase relations in mantle minerals investigated by first principles quasiharmonic theory. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1): 59-98.
- Whitaker M L, Liu W, Wang L, et al. 2010. Acoustic velocities and elastic properties of pyrite (FeS_2) to 9.6 GPa. *Journal of Earth Science*, 21(5): 792-800.

Willeke G, Blenk O, Kloc C H, et al. 1992. Preparation and electrical transport properties of pyrite (FeS_2) single crystals. *Journal of alloys and compounds*, 178(1): 181-191.

附中文参考文献

王奎仁. 1989. 地球与宇宙成因矿物学. 合肥: 安徽教育出版社.